

XP-002444190

(C) WPI / Thomson

AN - 1991-115619 [16]
AP - SU19884461875 19880718
PR - SU19884461875 19880718
TI - Prodn. of oil resembling palm oil in properties - by metathesis of vegetable oils and fats with olefin, over specified catalyst complex, and hydrogenation
IW - PRODUCE OIL RESEMBLE PALM PROPERTIES METATHESIS VEGETABLE FAT OLEFIN SPECIFIED CATALYST COMPLEX HYDROGENATION
IN - BYKOV V I; FINKELSHT E S H; TERMINASYA R I
PA - (FOOD-R) FOOD IND CORRESP
- (TOPE) TOPICHEV PETROCHEM SYNTH
PN - SU1565872 A 19900523 DW199116
PD - 1990-05-23
IC - C11C3/14
DC - D23 E17
AB - Higher quality oil with properties similar to these of palm oil is obtd. as follows: Vegetable oils and fat are subjected to metathesis with 6-28C olefin, over specified catalyst complex, with hexene-3, decene-3, or tetradecene-7 used as the olefin. The catalyst complex consists of VC15 on silicagel (I), Me4Sn (II) cocatalyst, and GeCl5 or SiCl4 (III), with ratio of (I):olefin:fat or oil:(II):(III) as 1:100-200:10-20:4-20:4-20. The product is then hydrogenated.
ADVANTAGE :
Better physical and chemical properties of the product are obtd.
Bul.19/23.5.90



ГОСУДАРСТВЕННЫЙ КОМИТЕТ
ПО ИЗОБРЕТЕНИЯМ И ОТКРЫТИЯМ
ПРИ ГИИТ СССР

ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К АВТОРСКОМУ СВИДЕТЕЛЬСТВУ

(21) 4461875/31-13

(22) 18.07.88

(46) 23.05.90. Бюл. № 19

(71) Всесоюзный заочный институт пищевой промышленности и Институт нефтехимического синтеза им. А.В.Топчиева

(72) В.И.Быков, Е.Ш.Финкельштейн, Р.И.Тер-Минасян, Т.А.Бутенко, В.Х.Паронян и Н.В.Васильев

(53) 665.1.09 (088.8)

(56) Авторское свидетельство СССР № 364599, кл. C 11 C 3/14, 1973.

(54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ МАСЕЛ, ИМИТИРУЮЩИХ ПАЛЬМОВЫЕ

(57) Изобретение относится к масложировой промышленности, в частности к способам получения аналогов твердых растительных масел. Целью изобретения является приближение масел по физико-химическим свойствам к

пальмовым. Это достигается путем метатезиса растительных масел в присутствии олефина с числом углеродных атомов от 6 до 28. Процесс ведут в присутствии катализатора на основе пентахлорида молибдена, закрепленного на силикагеле. Сокатализатор - тетрахлорид германия или кремния. Молярное соотношение пентахлорид молибдена : олефин : жир : тетраметилолово : тетрахлорид германия или кремния 1:(100-200):(10-20):(4-20):(4-20). Полученный продукт гидрируют известным способом. В качестве олефинов предпочтительно используют гексен-3, децен-5 или тетрадецен-7. Полученный жир соответствует по одному числу и температуре плавления кокосовому, пальмовому или пальмоядровому маслам. 1 з.п. ф-лы, 4 табл.

Изобретение относится к масложировой промышленности, в частности к способам получения аналогов твердых растительных масел.

Цель изобретения - приближение масел по физико-химическим свойствам к пальмовым.

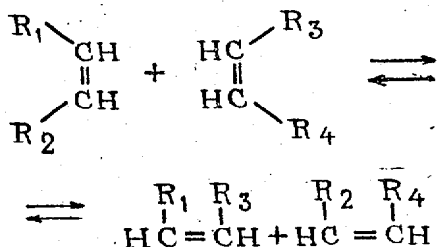
Способ осуществляется путем проведения метатезиса растительных масел и жиров в присутствии олефина с числом углеродных атомов от 6 до 28 и катализатора на основе пентахлорида молибдена, закрепленного на силикагеле, в сочетании с сокатализатором - тетраметилоловым и активатором - тетрахлоридом германия или тетрахло-

ридом кремния, при молярном соотношении пентахлорид молибдена : олефин : жир : тетраметилолово : тетрахлорид германия или тетрахлорид кремния, равном 1:(100-200):(10-20):(4-20):(4-20) с последующим гидрированием модифицированного жира или масла. В метатезисе предпочтительно использовать олефины гексен-3, децен-5 или тетрадецен-7. В результате метатезиса получают низкомолекулярные ацильные радикалы лауролеиновой $C_{12:1}$, меристолеиновой $C_{14:1}$, пальмитолеиновой $C_{16:1}$ кислот, гидрирование которых приводит к тому, что в молекуле модифицированного жира образуются

ацильные радикалы лауриновой $C_{12:0}$, миристиновой $C_{14:0}$ и пальмитиновой $C_{16:0}$ кислот.

В предлагаемом способе используют линейные олефины (моновенасыщенные углеводороды) с числом углеродных атомов от 6 до 28 и симметрично расположенной в центре молекулы олефина двойной углерод-углеродной связью. Симметричность молекулы олефина относительно ненасыщенной $-CH=CH-$ связи желательный, но не ограничивающий фактор, так как симметричная молекула олефина приводит к минимальному количеству продуктов реакции метатезиса, а несимметричное расположение двойной связи в молекуле олефина значительно увеличивает выход разнообразных, порой нежелательных, продуктов реакции метатезиса.

Схематично метатезис можно представить как перераспределение двойных углерод-углеродных связей двух молекул, которое происходит на активных центрах металлокомплексного катализатора и приводит к образованию двух новых молекул:



В метатезисе растительных масел и жиров предпочтительно использовать олефины с числом углеродных атомов от 6 до 28. Если использовать олефины с числом углеродных атомов меньше 6, в молекуле модифицированного жира будут присутствовать ацильные радикалы с числом углеродных атомов меньше 12, участие в метатезисе олефина с числом углеродных атомов более 28 приводит к образованию в молекуле модифицированного жира ацильных радикалов с числом углеродных атомов более 26. Наличие в модифицированном жире ацильных радикалов с числом углеродных атомов менее 12 и более 28 нежелательно, так как такие структуры в природных растительных маслах и жирах практически отсутствуют.

Олефин в предлагаемом способе всегда берут в значительном моляр-

ном избытке по отношению к жиру: при молярном соотношении олефина к жиру менее 5 образуются сшитые полимолекулярные структуры, которые ухудшают качество конечного продукта, при молярном соотношении компонентов более 20 процесс проводить невыгодно, так как большой избыток олефина не оказывает дополнительного положительного эффекта и, следовательно, не сказывается на качестве конечного продукта.

Наиболее реакционным фрагментом триацилглицеридов подсолнечного масла является ацильный радикал линолевой кислоты (65-75%), в котором двойная связь находится в 9 и 12-м положениях, в ацильном радикале олеиновой кислоты (15-25%) двойная связь находится только в 9-м положении, ацильный радикал стеариновой кислоты (3-7%) полностью насыщен и двойных связей не содержит. В триацилглицеридах соевого масла находится 3-15% ацильных радикалов линоленовой кислоты, в которой двойные связи находятся в 9, 12, 15-м положениях.

Таким образом, наиболее общим объектом для рассмотрения реакции метатезиса является ацильный радикал линолевой кислоты, метатезис которого с гексаном-3 приводит к:

$$\dots \frac{C_3=C_3}{9} = \frac{C_3+C_3}{12} = C_{18:2} \rightleftharpoons \dots \frac{C_3=C_3}{9} = \dots = \frac{12-C_{15:2}+C_3=C_6}{12} \quad (1)$$

или $C_3=C_3$

$$\dots \frac{C_3=C_3}{9} = \frac{C_3+C_3}{12} = C_{18:2} \rightleftharpoons \dots \frac{C_3=C_3}{9} = \dots = \frac{12-C_{12:1}+C_3=C_9}{12} \quad (2)$$

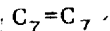
Метатезис триацилглицеридов подсолнечного масла с деценом-5 приводит к:

$$\dots \frac{C_5=C_5}{9} = \frac{C_5+C_5}{12} = C_{18:2} \rightleftharpoons \dots \frac{C_5=C_5}{9} = \dots = \frac{12-C_{17:2}+C_5=C_6}{12} \quad (3)$$

или $C_5=C_5$

$$\dots \frac{C_5=C_5}{9} = \frac{C_5+C_5}{12} = C_{18:2} \rightleftharpoons \dots \frac{C_5=C_5}{9} = \dots = \frac{12-C_{14:1}+C_5=C_9}{12} \quad (4)$$

Метатезис триацилглицеридов подсолнечного масла с тетрадецем-7 приводит к:



$$\dots \frac{9}{12} = \frac{12}{15} = \frac{C_{18:2}}{C_{18:3}} \Rightarrow \dots \frac{9}{12} = \frac{12}{15} = \frac{C_{19:2} + C_7}{C_6} = C_6 \quad (5)$$

Метатезис триацилглицеридов соевого масла с децем-5 приводит к:

$$\dots \frac{9}{12} = \frac{12}{15} = \frac{C_5 + C_{18:3}}{C_{20:3} + C_3} = C_5 \quad (7)$$

$$\dots \frac{9}{12} = \frac{12}{15} = \frac{C_5 + C_{18:3}}{C_{17:2} + C_5} = C_6 \quad (8)$$

$$\dots \frac{9}{12} = \frac{12}{15} = \frac{C_5 + C_{18:3}}{C_{14:1} + C_6} = C_9 \quad (9)$$

Как следует из реакций (1)-(9), метатезис ацильных радикалов линолевой и линоленовой кислот (с длиной углеродных атомов 18) приводит не только к изменению длины их ацильных радикалов от 12 до 20 углеродных атомов, но также и к уменьшению ненасыщенности ацильных радикалов в реакциях (2), (4), (6), (8) и (9). Избыток модифицирующего реагента способствует предпочтительно реакциям (2), (4), (6) и (9) и получению низкомолекулярных ацильных радикалов $C_{12:1}$, $C_{14:1}$ и $C_{16:1}$.

В качестве катализатора метатезиса используют пентахлорид молибдена, закрепленный на силикагеле, в сочетании с сокатализатором - тетраметилоловом и активатором - тетрахлоридом германия или тетрахлоридом кремния.

Катализаторный металл - молибден, в продуктах метатезиса отсутствует, так как пентахлорид молибдена при закреплении его на поверхности силикагеля связывается с ней ковалентными химическими связями, и поэтому вымывания его с поверхности носителя в процессе реакции не происходит, что подтверждается данными атомно-адсорбционной спектроскопии.

При отношении сокатализатора (тетраметилолова) и активатора (тетрахлорид кремния или тетрахлорид германия) к молибдену менее 4 активность каталитической системы резко падает, увеличение этих соотношений более 20 не сказывается на ее активности, а ведет к дополнительному и непроизводительному расходу компонентов каталитической системы.

Проводить процесс метатезиса при молярном соотношении жира к молибдену менее 10 не рационально - количество получаемого модифицированного жира по отношению к молибдену в этом случае мало и приближается к стехиометрическому. При молярном соотношении жира к молибдену более 20 снижается производительность каталитической системы, уменьшается конверсия исходного масла и выход целевого продукта - модифицированного жира.

Предлагаемая каталитическая система для проведения метатезиса растительных масел и жиров не обладает изомеризующей способностью. Побочные реакции скелетной изомеризации и позиционной изомеризации двойных связей в процессе метатезиса не протекают. Кроме того, разложение модифицированных жиров и анализ этиловых эфиров с использованием ГЖХ и ПМР показал отсутствие продуктов изомеризации.

Гидрирование модифицированного жира может быть осуществлено на любой каталитической системе, обладающей высокой эффективностью к гидрогенизации ненасыщенных ацильных радикалов высокомолекулярных жирных кислот, растительных масел и жиров.

Способ осуществляют следующим образом.

В термостатированный реактор с магнитной мешалкой, холодильником и двумя капельными воронками помещают катализатор - пентахлорид молибдена, закрепленный на силикагеле. В одну капельную воронку загружают олефин и сокатализатор - тетраметил олова, во вторую колонку загружают жир и активатор - тетрахлорид германия или тетрахлорид кремния. К катализатору приливают содержимое первой воронки и через 5 мин - содержимое второй воронки. После завершения процесса метатезиса катализатор отделяют, а катализат подвергают ва-

куумной дистилляции, удаляя избыток непрореагировавшего олефина, углеводороды, образующиеся в результате сометатезиса, а также активатор, сокатализатор и продукты их взаимодействия. Остаток содержит только модифицированный жир, так как он имеет значительно большую молекулярную массу, чем перечисленные соединения и продукты реакции, в связи с чем легко приводить их отделение. Полученный модифицированный жир подвергают гидрогенизации в присутствии высоко эффективных катализаторов гидрирования высокомолекулярных жирных кислот, растительных масел и жиров. После завершения процесса определяют температуру плавления, йодное число, число омыления и жирнокислотный состав модифицированного жира. Контроль состава жира осуществляют с помощью ГЖХ анализа с использованием капиллярных колонок.

Пример 1. В реактор, снабженный термостатируемым устройством, магнитной мешалкой, холодильником и двумя капельными воронками, помещают 6,8 г пентахлорида молибдена на силикагеле (1,65·10⁻¹ моль). В одну капельную воронку загружают олефин гексен-3 21,9 г (2,6·10⁻¹ моль) и сокатализатор тетраметилолово 4,8 г (2,6·10⁻² моль). Во вторую воронку помещают подсолнечное масло 29,2 г (3,3·10⁻² моль) и активатор - тетра-хлорид германия 5,6 г (2,6·10⁻² моль). Молярное соотношение пентахлорид молибдена : гексен-3 : масло : тетраметил олово : тетрахлорид германия равно 1:157:20:16:16. К катализатору приливают содержимое первой капельной воронки, а через 5 мин - содержимое второй.

Процесс проводят при 80°C в течение 7 ч при интенсивном перемешивании содержимого реактора магнитной мешалкой, после чего катализатор отделяют фильтрацией, а катализатор очищают дистилляцией в вакууме при 250°C и остаточном давлении 1 мм рт.ст., при этом удаляется избыток непрореагировавшего олефина, углеводороды, образующиеся в результате сометатезиса, сокатализатор, активатор и продукты их взаимодействия. Остаток после дистилляции 26,0 г - представляет собой синтетическое масло. Далее синтетическое масло гидрируют

в автоклаве при интенсивном перемешивании в присутствии 0,52 г катализатора - 0,2% Pd/Al₂O₃, при давлении водорода 1,0 МПа и 140°C в течение 1 ч. Катализатор отделяют от гидрогенизата фильтрацией. Модифицированный жир имеет следующие характеристики: т.пл. 23°C, йодное число 10,2 г J₂/100 г, число омыления 255 мг КОН.

Физико-химические характеристики жира, полученного в примере 1, представлены в табл.1, где для сравнения приведены аналогичные величины для кокосового масла и синтетического препарата, полученного по известному способу.

Как следует из приведенных данных, предлагаемый способ позволяет улучшить физико-химические характеристики модифицированного жира в соответствии с характеристиками для кокосового масла.

Пример 2. Осуществляют по способу, описанному в примере 1, но в качестве олефина используют децен-5. Данные жирнокислотного состава синтетического масла, полученного после проведения метатезиса, представлены в табл.2. После гидрирования модифицированный жир имеет следующие характеристики: т. пл. 24°C, йодное число 15,4 г J₂/100 г, число омыления 245 мг КОН.

Пример 3. Осуществляют по способу, описанному в примере 1, но в качестве олефина используют тетрадецен-7. Данные жирнокислотного состава синтетического масла, полученного после проведения метатезиса, представлены в табл.3. После гидрирования модифицированный жир имеет следующие характеристики: 37,5°C, титр 42°C, йодное число 50 г J₂/100 г, число омыления 175 мг КОН.

Физико-химические характеристики модифицированных жиров, полученных в примерах 2 и 3, представлены в табл.3, где для сравнения приведены аналогичные значения для пальмового и пальмоядрового масел.

Примеры 4-10. Осуществляют по способу, описанному в примере 1, с варьированием образцов жирового сырья и условий проведения процесса. Результаты представлены в табл.4.

Таким образом, предлагаемый способ модификации растительных масел и жиров по сравнению с известным, имеет ряд существенных преимуществ: исключается нерациональность известного способа, в котором исходным жировым сырьем являются продукты расщепления растительных масел и жиров (глицерин, жирные кислоты или их эфиры), на получение которых тратится значительное количество энергоресурсов и дефицитного жирового сырья. Исходным сырьем для осуществления предлагаемого способа является легкодоступное, не дефицитное жировое сырье - в том числе жидкие растительные масла и олефины - продукты нефтехимической переработки, количество которых не ограничено. Модифицированные жиры, полученные по предлагаемому способу, содержат значительное количество ацильных радикалов лауриновой, миристиновой и пальмитиновой кислот, что позволяет использовать их в качестве заменителей твердых растительных масел. Предлагаемый способ позволяет улучшить физико-химические характеристики модифицированных жиров, а также исключить (в случае полной замены твердых растительных масел модифицированным жиром) или сократить закупку дорогостоящих импортных масел - кокосового, пальмового, пальмоядрового или же найти им более рациональное применение: использовать модифицированные жиры как исходное жировое сырье для технических целей мылова-

рения - производства высококачественных сортов туалетного мыла, увеличив за счет этого применение твердых растительных масел для выпуска новых высококачественных видов пищевой продукции мягких сортов низкокалорийных и диетических маргаринов.

В зависимости от организации процесса по предлагаемому способу можно получать модифицированный жир, по физико-химическим характеристикам приближенный к пальмовым маслам.

Ф о р м у л а и з о б р е т е н и я

1. Способ получения масел, имитирующих пальмовые, отличающийся тем, что, с целью приближения масел по физико-химическим свойствам к пальмовым, проводят метатезис растительных масел и жиров олефином с числом атомов углерода от 6 до 28 в присутствии катализатора на основе пентахлорида молибдена, закрепленного на силикагеле, в сочетании с сокатализатором тетраметилоловом и активатором - тетрахлоридом германия или кремния при молярном соотношении пентахлорид молибдена : олефин : жир или масло : тетраметилолово : тетрахлорид германия или кремния 1:(100-200):(10-20):(4-20):(4-20) с последующим гидрированием полученного продукта.

2. Способ по п. 1, отличающийся тем, что из олефинов используют гексен-3, децен-5 или тетрадецен-7.

Т а б л и ц а 1

Образец жира	Йодное число, г J ₂ /100 г	Температура плавления, °C	Число омыления, мг КОН
Кокосовое масло	7-10,5	22-25	254-265
По известному способу (прототип)	22	30	246-250
По предлагаемому способу с гексен-3	10,3	23	255

Т а б л и ц а 2

Пример	Жирнокислотный состав, синтетического масла, полученного в процессе метатезиса подсолнечного масла												
	C _{14:1}	C _{15:1}	C _{16:1}	C _{17:1}	C _{18:1}	C _{18:2}	C _{19:1}	C _{19:2}	C _{20:1}	C _{20:2}	C _{21:1}	C _{22:1}	C _{23:1}
1	37,1	1,4	1,6	-	12,5	9,1	-	0,6	-	5,3	17,9	14,7	-
2	-	1,8	39,8	0,8	-	11,8	-	0,8	5,3	7,7	19,5	5,5	-
3	-	-	2,7	3,4	-	9,2	34,4	-	-	6,2	15,6	17,2	19,4

П р и м е ч а н и е. C_{n:0}, C_{n:1}, C_{n:2} - насыщенный, моно- и диненасыщенные ацильные радикалы жирной кислоты; n - число содержащихся в кислоте углеродных атомов от 12 до 19.

Т а б л и ц а 3

Образец жира	Йодное число, г J ₂ /100 г	Температура плавления, °C	Титр, °C	Число омыления, мг КОН
Пальмоядровое масло	12-20	19-24	-	240-257
Пальмовое масло	48-50	-	36-48	196-210
По предлагае- мому способу с децен-5	15,4	24	-	245
По предлагае- мому способу с тетрадеце- ном-7	50	-	42	175

Т а б л и ц а 4

Пример	Образец жира	Олефин	Молярное соотношение пентахлорид молибдена: олефин:жир:тетраметил- олово:тетрахлорид гер- мания	Конверсия исходного жира в про- цессе ме- та тезиса, %	Характеристика модифицированного жира		
					Температу- ра плавлени- я, °C	Йодное число, г J ₂ /100 г	Число омы- ления, мг КОН
1	Подсолнечное мас- ло	Гексен-3	1:157:20:16:16	62,4	23	10,2	255
2	То же	Децен-5	1:157:20:16:16	77,1	24	15,4	245
3	"	Тетраде- цен-7	1:157:20:16:16	67,2	37	50,0	175
4	"	Децен-5	1:100:10:4:4	15,0	41	52,2	188
5	"	Децен-5	1:100:20:10:20	36,0	37	46,1	191
6	"	Децен-5	1:200:10:10:10	76,0	25	16,0	243
7	"	Окта- козен-14	1:100:10:10:10	20,0	52	62,1	162
8	Соевое масло	Тетраде- цен-7	1:100:10:20:20	65,0	36	20,8	173
9	Льняное масло	Гексен-3	1:100:10:10:10	60,0	29	32,7	232
10	Подсолнечное масло 50%, го- вяжий жир 50%	Гексен-3	1:100:10:10:10	29,1	43	59,0	237

Составитель Ю.Куликов

Редактор Н.Яцола Техред М.Ходанич

Корректор А.Обручар

Заказ 1198

Тираж 360

Подписное

ВНИИПИ Государственного комитета по изобретениям и открытиям при ГКНТ СССР
113035, Москва, Ж-35, Раушская наб., д. 4/5

Производственно-издательский комбинат "Патент", г.Ужгород, ул. Гагарина, 101